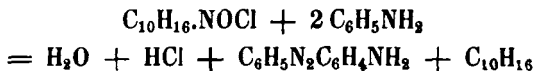


früheren Versuche zur Darstellung eines wohl charakterisirten Tetrachlorids der Terpenreihe defshalb für mißglückt gehalten habe, weil sie mir genau dasselbe Resultat, wie W o y lieferten. Das Tetrachlorid W o y's ist ein „zähflüssiges gelbes“, zwischen zehn Graden siedendes Product, das im Chlorgehalt 4 pC. (1), im Kohlenstoffgehalt 3,5 pC. vom berechneten Werth abweicht. Dafs man derartige Producte beim Chloriren von Terpenen leicht erhalten kann, war mir nie zweifelhaft, sie als charakteristische Tetrachloride zu bezeichnen, habe ich allerdings unterlassen. — Neuerdings liegt die Sache anders. Es ist schon vor längerer Zeit gelungen, ein außerordentlich schön krystallisirendes, bei 105° schmelzendes Terpententetrachlorid darzustellen, welches in einer der nächsten Abhandlungen näher besprochen werden soll.

III. Ueber Pinen;

von *Demselden*.

Schon bei den ersten Versuchen das Pinennitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$ in Nitrolamine überzuführen, hatte es sich herausgestellt, dafs nicht alle Basen im gleichen Sinn mit dem Chlorid reagiren. Piperidin führt leicht zu einem Nitrolamin*), ebenso Benzylamin**), Diäthylamin wirkt wesentlich salzsäureentziehend***) und giebt das Nitrosopinen $C_{10}H_{15}NO$, Anilin aber nimmt die Nitrosochlorid-Gruppe aus dem Nitrosochlorid heraus†) und wird selbst in Amidoazobenzol übergeführt. Bei letzterer Reaction entsteht ein Kohlenwasserstoff, und es blieb noch zu untersuchen, ob nach der Gleichung:



*) Diese Annalen **245**, 253.

) Daselbst **252, 130.

***) Daselbst **245**, 254.

†) Daselbst **252**, 132.

Pinen regenerirt oder ein Umwandlungsproduct desselben entstanden war.

Pinennitrosochlorid, das nach dem neuen*) Verfahren jetzt in ganz beliebigen Quantitäten leicht dargestellt werden kann, wurde mit Anilin in den Verhältnissen umgesetzt, wie es schon**) angegeben worden ist. Nach Beendigung der Reaction wurde aber, um einer etwaigen Veränderung des entstandenen Kohlenwasserstoffs durch Mineralsäure vorzubeugen, das durch Amidoazobenzol tief gefärbte Reactionsproduct nicht mit Salzsäure neutralisirt, sondern direct im Dampfstrom destillirt. Es geht überschüssiges Anilin, Alkohol und der entstandene Kohlenwasserstoff über. Um diesen vom Anilin zu befreien, wurde das Destillat in der Kälte mit Wasser und überschüssiger Essigsäure versetzt und gut durchgeschüttelt. Das Anilin geht in die wässrige essigsaure Schicht, auf der sich der Kohlenwasserstoff als leichtes Oel abscheidet. Nach dem Abheben kann er durch mehrmaliges Waschen mit Essigsäure und Wasser vollkommen vom Anilin befreit werden.

Das so gewonnene und dann rectificirte Product erwies sich als *chemisch reines* und zwar *inactives Pinen*. Auf diese Weise ist dieser wichtige Kohlenwasserstoff zum ersten Mal in absolut reinem Zustand erhalten worden, denn durch fractionirte Destillation aus Terpentin oder irgend einem anderen ätherischen Oel ist selbstverständlich ein wirklich chemisch reines Präparat nicht zu erzielen.

Das aus dem Nitrosochlorid regenerirte reine Pinen zeigte nun folgende Eigenschaften :

Siedepunkt : 155 bis 156°.

Spec. Gew. : 0,858 bei 20° ; 0,854 bei 25°.

*) Diese Annalen **253**, 251.

) Dasselbat **252, 132.

Brechungsexponent: $n_D = 1,46553$ bei 21° .

Specif. Drehung = 0.

Das so dargestellte Pinen bleibt auch inactiv beim Einleiten von Halogenwasserstoffsäure. Dies Verhalten ist besonders erwähnenswerth, weil früher beobachtet worden ist *), dafs „inactives“, wie man annehmen mußte, aus einem Gemisch von gleichen Theilen Rechts- und Links-Pinen bestehendes Pinen beim Einleiten von Halogenwasserstoffsäure activ und zwar linksdrehend wurde. In jenem Product lag also augenscheinlich kein wirklich inactives Pinen vor, sondern ein zufällig nahezu optisch inactives Gemenge gegen Reagentien sich verschieden verhaltender Kohlenwasserstoffe.

Nitrosochlorid wird von dem inactiven Pinen ebenso leicht gebunden, wie von den activen Modificationen, man bekommt aber eine bessere Ausbeute an dem krystallisirten Product, da eben die in den gewöhnlichen Terpentinölen enthaltenen Verunreinigungen fehlen. Besonders sei noch hervorgehoben, dafs auch aus dem chemisch reinen Pinen bei der Behandlung mit Nitrosochlorid sich als Nebenproduct *Pinol* bildet **).

Nachdem das Pinennitrosochlorid ein so zugänglicher Körper geworden ist, lag es nahe das durch Salzsäure-Abspaltung daraus erhältliche, dem Carvoxim isomere Nitrosopinen $C_{10}H_{15}NO$ näher zu untersuchen.

Diese Verbindung erweist sich im allgemeinen Reagentien gegenüber als ungemein beständig, was das Interesse an der Aufklärung ihrer Constitution noch erhöht. Aus dem isomeren Carvoxim ist nun durch Goldschmidt schon vor längerer Zeit eine wohl charakterisirte Base — das Carvylamin — dargestellt worden. Kann man aus Nitrosopinen eine ent-

*) Diese Annalen **252**, 157.

) Daselbst **253, 249.

sprechende Verbindung erhalten? Nach den vorliegenden Angaben sollte man es nicht glauben. Tilden, der Entdecker der Verbindung, giebt an *), daß Schwefelammonium auf dieselbe nicht einwirkt, Natriumamalgam aber damit Ammoniak und einen Kohlenwasserstoff liefert. Goldschmidt hat auch keine Angaben über ein Reductionsproduct des Nitrosopimins gemacht. In der That scheint im Gegensatz zum Carvoxim das Nitrosopimin mit alkalischen Reductionsmitteln sich schlecht reduciren zu lassen. Ganz anders bei Anwendung saurer Lösungen.

Man braucht Nitrosopimin nur kurze Zeit mit einer Auflösung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig zu kochen, so entsteht eine Base, und sehr bequem erhält man dasselbe Product, wenn man eine Eisessiglösung der Nitrosoverbindung mit Zinkstaub reducirt.

Diese nunmehr in reichlicher Menge gewinnbare Base, deren nähere Untersuchung großes Interesse in Anspruch nehmen darf, besitzt die Formel $C_{10}H_{15}NH_2$ und stellt eine ölige Flüssigkeit von basischem, auffallend an Borneol erinnernden Geruch vor. Die Base destillirt ohne Zersetzung bei 22 bis 23 mm Druck zwischen 98 und 99°, bei gewöhnlichem Druck zwischen 207 und 208°. Vom Carvylamin **) sowohl wie von dem von Pesci ***) aus dem „Nitroterebenten“ gewonnenen „Amidoterebenten“ ist sie nach den vorliegenden Angaben vollkommen verschieden. Das Carvylaminchlorhydrat schmilzt unter Zersetzung bei 180°, das Chlorhydrat des Amidoterebenten bei 140°, das Chlorhydrat der neuen Base dagegen bei 221 bis 222°. Die Benzoylverbindung des Carvylamins schmilzt bei 169°, die der neuen Base bei 116°. Das Sulfat des Amidoterebenten ist amorph, gelatinös und zerfließlich,

*) Journ. Chem. Soc. 1875, 516 (Jahresb. f. 1875, 391).

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20, 486.

***) Gazz. chim. **16**, 228, 341.

das Sulfat der neuen Base krystallisirt gut und ist ganz luftbeständig.

Nähere Mittheilungen über die sonstigen Eigenschaften der neuen Verbindung und die bereits ausgeführten Analysen sollen erst gemacht werden, wenn die Untersuchung, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. G. Lorentz auszuführen im Begriff bin, einen gröfseren Grad der Abrundung erreicht haben wird.

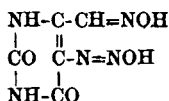
Mittheilungen aus dem ersten chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

(Eingelaufen den 17. Mai 1890.)

I. Ueber Diazouracilcarbonsäure und deren Derivate;

von *Robert Behrend* und *Paul Ernert*.

Vor einiger Zeit *) beschrieb Behrend einen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidomethyluracil entstehenden Körper, für welchen er die Formel



aufstellte.

Durch Reduction liefs sich dieser Körper unter Bildung von Hydroxylamin in ein dem Xanthin isomeres Product überführen. Der Verlauf der Reaction konnte in verschiedener Weise gedeutet werden, wie die folgenden Gleichungen zeigen :

*) Diese Annalen **245**, 213.